

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-128911

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月11日

C 01 B 31/30

6750-4G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭化コバルトを含有する粒子

⑯ 特 願 昭60-268801

⑰ 出 願 昭60(1985)11月28日

⑱ 発 明 者 徳 永 勝 志 吹田市五月が丘東6番 B-404号  
⑱ 発 明 者 青 海 秀 樹 大阪市浪速区幸町2-3番33-604  
⑱ 発 明 者 岡 村 和 夫 伊丹市中野北1-1-34  
⑲ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル  
⑳ 代 理 人 弁理士 田 村 巖

## 明 細 書

1. 発明の名称 炭化コバルトを含有する粒子

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化コバルトを含有する粒子。

(2) 粒子が六角板状粒子である特許請求の範囲第1項記載の粒子。

(3) 六角板状粒子の平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である特許請求の範囲第2項記載の粒子。

(4) 炭化コバルトを含有する粒子から成る磁性材料。

(5) 粒子が六角板状粒子である特許請求の範囲第4項記載の磁性材料。

(6) 六角板状粒子の平均粒径が $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である特許請求の範囲第5項記載の磁性材料。(7)  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoOOH}$ 又は $\text{Co}_3\text{O}_4$ を含有する粒子から成る粉末を $\text{CO}$ 又は $\text{CO}$ と $\text{H}_2$ の混合物と接触させることを特徴とする炭化コバルトを含有する六角板状粒子の製造法。(8) 接触温度が約 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ である特許請求の範囲第7項記載の製造法。

(9) 粒子から成る粉末が六角板状粒子から成る粉末であり、粒子の製造法が六角板状粒子の製造法である特許請求の範囲第7または8項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭化コバルトを含有する新規な粒子、磁性材料及びその製造法に関する。

(従来の技術)

炭化コバルトとして組成的には $\text{Co}_3\text{C}$ 及び $\text{Co}_9\text{C}_8$ が知られている。これら炭化コバルトについて磁気的特性に関する知見は見当らず、炭化コバルトを主成分とする磁性材料、特に磁気記録用磁性材料は知られていない。磁気記録用磁性材料としては通常針状酸化鉄( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )が用いられており、この場合の保

磁力は350~400 Oe程度である。しかし最近では益々高性能な磁性材料が要求されており、記録密度を上げる目的のため、より高保磁力のものが要求されている。このようなものとして、コバルトにより変性された針状酸化鉄粒子、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、または $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を水素により還元して得られる針状Fe(ノダル)粒子等が知られている。しかしながら前者は針状 $\gamma$ -酸化鉄粒子の表面にコバルトフェライト層を複合結晶させ、その層の厚さを変えることにより任意の保磁力を得るため、この制御が困難である。また後者は還元雰囲気から大気中に取り出すとき、大気中の酸素と反応して燃焼する性質を有するため、何らかの処理が必要である。例えば還元性雰囲気を不活性ガス雰囲気に置換し、大気と接触させずにトルエン等の有機液体中に移し樹脂などを被着するなどの手段を講ずる必要があり、製造に手間がかかる。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の製造法において、出発原料である粒状の $\text{Co}_3\text{O}_4$ は、例えば六角板状の $\text{Co}(\text{OH})_2$ を200~350℃に加熱、脱水して得られたもの、あるいはこれを更に約350~700℃に加熱して結晶の緻密化を図った $\text{Co}_3\text{O}_4$ を用いることができる。また $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及び $\text{CoOOH}$ を原料として用いることもできる。これらの原料酸化コバルト及び(オキシ)水酸化コバルトはその平均粒径が約0.1~1  $\mu\text{m}$ のものが好ましい。

本発明では上記の原料コバルト化合物をCO又はCO/H<sub>2</sub>と接触させる。CO又はCO/H<sub>2</sub>は希釈して使用することもでき、希釈剤としては例えばN<sub>2</sub>、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。接触温度、接触時間、ガス流速等の接触条件は、例えば原料コバルト化合物の製造履歴、粒径、比表面積、ガスの希釈比等に応じ変動するため、適宜選定するのが良いが、好ましい接触温度は約300~500℃、好ましい接触時間は約1~10

本発明の目的は製造が容易で且つ高保磁力を有する新規な粒子、該粒子から成る磁性材料、及び該粒子の製造法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は炭化コバルトを含有する粒子、該粒子から成る磁性材料に係り、該粒子は例えば $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoOOH}$ 又は $\text{Co}_3\text{O}_4$ を含有する粒子、好ましくは六角板状粒子からなる粉末をCO又はCOとH<sub>2</sub>の混合物と接触させることにより製造される。

本発明の炭化コバルトを含有する粒子は炭化コバルトを100%含む場合は勿論のこと、炭化コバルト以外に酸化コバルト、元素コバルト、元素炭素等を含むことがある。

本発明の粒子は簡単な方法により製造することができ、製造後も安定に大気中に取り出すことができ、しかも高保磁力を有し、磁性材料として優れたものである。

時間、好ましいガス流速は原料コバルト化合物1g当たり約1~1000ml・STP/分である。

この方法で得られた粒子は、出発原料である $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoOOH}$ 又は $\text{Co}_3\text{O}_4$ を含有する粒子が例えば六角板状粒子である場合は、第1図に示す電子顕微鏡写真(10万倍)より六角板状粒子からなっており、原料のコバルト化合物の六角板状粒子と同形状で、これらの形態粒子であり、この形態粒子は一次粒子をなしている。X線回折又は電子線回折測定によると炭化コバルトを含有する。そして炭化が不完全な場合は、酸化コバルトをも含有する。炭化コバルトはX線回折又は電子線回折測定によれば $\text{Co}_3\text{C}$ を主成分としている。更にかかる粒子においては酸化コバルト、元素コバルト及び元素炭素が存在することがある。しかしながら、前2者の存在は保磁力に分布が生じることがあるため、少ない方が好ましく、又後者にあつては保磁力の点より、20重量%以下が特に好まし

い。

本発明の製造法により得られる粒子は、その平均粒径は原料コバルト化合物のそれらと比較して若干小さくなるが殆ど差はなく、通常その平均粒径は約0.1~1 $\mu$ mのものが好ましい。

本発明の粒子は原料コバルト化合物の粒子をCO又はCO/H<sub>2</sub>と一様に接触させるという固相反応の結果生成したものであり、生成粒子の形状が原料コバルト化合物の形状と変わらないことから、該生成粒子においては、炭化コバルト又は炭化コバルト及び元素炭素は表面部分に全部ないし大部分存在し、酸化コバルト又は元素コバルトが存在する場合、それは主として内部に存在するものと推定される。

本発明の炭化コバルトを含有する粒子は、前述の特徴から明らかなとおり、磁気記録用磁性材料として用いることができるが、その他低級脂肪族炭化水素のCOとH<sub>2</sub>とからの合成のための触媒

装置で測定した結果、保磁力 720 Oe及び磁化量 50 emu/gの値が得られた。尚、出発原料の水酸化コバルト粒子の構造を示す電子顕微鏡写真(10万倍)を第2図に示す。

また第1表及び第3図にはそれぞれ得られた炭化コバルトのX線回折データ及びX線回折スペクトルを示す。

第 1 表

ピーク	実施例 1		Co <sub>2</sub> C (ASTM)	
	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
(A)	2.41 <sub>8</sub>	30	2.414	20
(B)	2.17 <sub>8</sub>	30	2.171	20
(C)	2.11 <sub>8</sub>	100	2.113	100
(D)	1.97 <sub>7</sub>	40	1.983	80
(E)	1.62 <sub>0</sub>	35	1.624	60

等に用いることもできる。

#### (実 施 例)

以下に実施例を挙げて詳しく説明する。

##### 実施例 1

平均粒径0.3 $\mu$ mの水酸化コバルト粒子をマッフル炉に入れ、空気中で500℃で1時間加熱してCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粉末を得た。

次にこの粉末1gを磁製ボートに入れて管状炉に挿入し、CO/N<sub>2</sub> (80/20 容量比)の混合ガスを毎分200mlの流速で流しながら300℃で1時間処理したところ、第1図に示す黒色の六角板状粒子を得た。

生成物をX線回折により分析したところ、少量のコバルトと未知の生成物が認められた。後者のみのX線回折を抽出したところ、ASTMのX-ray Powder Data File 5-0704のCo<sub>2</sub>Cと一致した。

この生成物の磁気特性を直流磁化特性自動記録

##### 実施例 2

平均粒径0.3 $\mu$ mの水酸化コバルト粉末1gを磁製ボートに入れて管状炉に挿入し、CO/H<sub>2</sub> (50/50 容量比)の混合ガスを毎分150mlの流速で流しながら320℃で2時間処理したところ、黒色の六角板状粒子を得た。生成物をX線回折により分析したところ、少量のコバルトとCo<sub>2</sub>Cが認められた。

この生成物の磁気特性を測定した結果、保磁力 550 Oe及び磁化量 65 emu/gの値が得られた。

##### 実施例 3

平均粒径0.2 $\mu$ mの水酸化コバルト粉末20mgを白金ホルダーに入れ、COガスを毎分60mlの流速で流しながら、毎分10℃の昇温で示差熱測定を行った。結果を第4図に示す。図より到達温度320℃近辺でCo<sub>2</sub>C組成と思われる生成物が得られた。炭化終了後、装置より取り出し黒色の生成物を確認した。生成物を電子顕微鏡により分析したところ

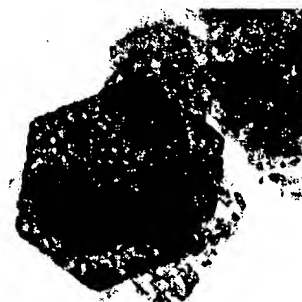
ろ、前述の第1図に示したのと同様の六角板状の $\text{Co}_2\text{C}$ が主成分であることを確認した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1～2図はそれぞれ本発明の炭化コバルト含有粒子及び出発原料の水酸化コバルト粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。第3図は実施例1で得られた炭化コバルト粉末のX線回折スペクトルを示す。また第4図は示差熱天秤により炭化反応を行ったときの測定データを示す。

(以上)

第 1 図



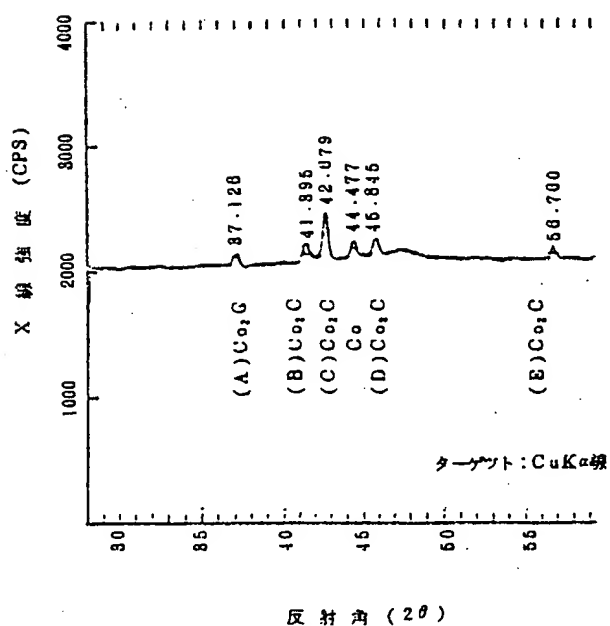
第 2 図



特許出願人 ダイキン工業株式会社

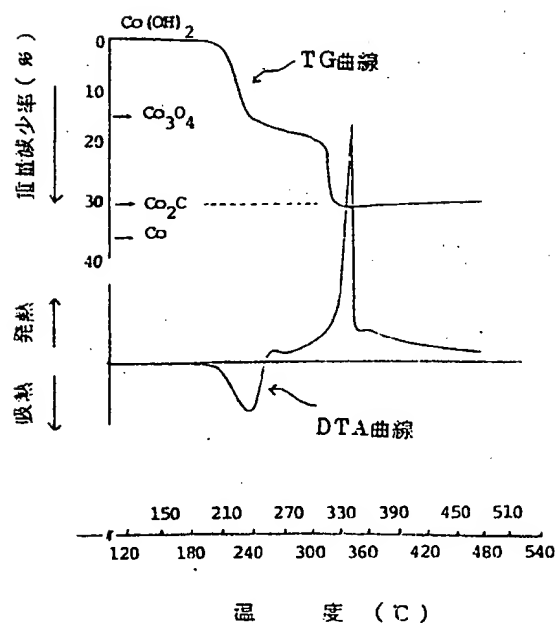
代理人 弁理士 田村 巖

第 3 図



図面の浄書(内容に変更なし)

第 4 図



手続補正書(方式)

昭和61年3月28日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

昭和60年特許願第268801号

2. 発明の名称

炭化コバルトを含有する粒子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(285) ゲイキン工業株式会社

4. 代理人

〒530 大阪市北区曽根崎1丁目2番8号

マルビル 電話 06 (365) 0170

(8153) 弁理士 田村 巖



5. 補正命令の日付

昭和61年2月5日(発送日 昭和61年2月25日)

6. 補正の対象

「図面」



7. 補正の内容

(1) 第4図を添付の通り訂正します。

(以上)

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 62[1987]-128911

Int. Cl. <sup>4</sup> :	C 01 B 31/30
Filing No.:	Sho 60[1985]-268801
Filing Date:	November 28, 1985
Publication Date:	June 11, 1987
No. of Inventions:	3 (Total of 5 pages)

PARTICLES CONTAINING COBALT CARBIDE  
[Tankakobaruto o gan-yuu suru ryushi]

Inventors:	Katsushi Tokunaga, et al.
Applicant:	Daikin Industries, Ltd.

[The amendment is a clean copy of Figure 4 but it was not included in the original document. There is no change in the text of the figure or the patent.]

Claims

1. Particles containing cobalt carbide.
2. Particles described in Claim 1, which are hexagonal laminar particles.
3. The hexagonal laminar particles described in Claim 2, having an average particle size of 0.1-1  $\mu\text{m}$ .
4. Magnetic materials composed of cobalt carbide-containing particles.
5. The magnetic materials described in Claim 4, in which the particles are hexagonal laminar particles.
6. The magnetic materials described in Claim 5, in which the average particle size of the hexagonal laminar particles is 0.1-1  $\mu\text{m}$ .
7. Method for manufacturing cobalt carbide-containing particles, characterized by bringing a powder made of particles containing  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoOOH}$ , or  $\text{Co}_3\text{O}_4$  into contact with CO or a mixture of CO and  $\text{H}_2$ .

8. The manufacturing method described in Claim 7, in which the contact temperature is approximately 300-500°C.

9. The manufacturing method described in Claim 7 or 8, in which the powder is made of hexagonal laminar particles, the method being for manufacturing hexagonal laminar particles.

#### Detailed explanation of the invention

##### Industrial application field

The present invention pertains to novel particles containing cobalt carbide, magnetic materials, and their manufacturing method.

##### Prior art

Cobalt carbide is known as  $\text{Co}_2\text{C}$  and  $\text{Co}_3\text{C}$  in composition. For cobalt carbides, no information on their magnetic characteristics can be found, and magnetic materials, especially magnetic materials for magnetic recording, with cobalt carbide as the main component are not known.

For magnetic materials for magnetic recording, usually needle-shaped iron oxide ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) is used, and the coercive force in this case is approximately 350-400 Oe. However, recently magnetic materials with higher performance have been in demand. For increasing recording density, magnetic materials with high coercive force have been in demand. For such materials needle-shaped iron oxide particles modified with cobalt and needle-shaped Fe (metal) particles obtained by reduction of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  or  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with hydrogen are known. However, in the former, a cobalt ferrite layer is crystallized on the surface of the needle-shaped  $\gamma$ -iron oxide particles, and the thickness of the layer is changed for obtaining an arbitrary coercive force, therefore control is difficult. In the latter, when it is removed from the reducing atmosphere and put into the ambient atmosphere it reacts with oxygen in the air and brings about combustion, thus some treatment is necessary. For example, replacing the reducing atmosphere by an inert gas and not making contact with the ambient atmosphere, transferring it to an organic liquid such as toluene and depositing it with a resin, thus requiring [a long] time in manufacture.

##### Problems to be solved by the invention

The objective of the present invention is to provide novel particles having high coercive force which are easy to manufacture, magnetic materials made from the particles, and a method for manufacturing the particles.

Means to solve the problems

The present invention pertains to cobalt carbide-containing particles and magnetic materials made of these particles. The particles can be manufactured, for example, by bringing particles containing  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoOOH}$ , or  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , preferably a powder made of hexagonal laminar particles, into contact with  $\text{CO}$  or a mixture of  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$ .

Of course the cobalt carbide-containing particles of the present invention include particles containing 100% cobalt carbide, but there are cases in which the particles contain cobalt oxide, elemental cobalt, and elemental carbon in addition to cobalt carbide.

The particles of the present invention can be manufactured using a simple method and after the manufacture, they are stable when placed in the ambient atmosphere and moreover they possess high coercive force, thus they are excellent as magnetic materials.

In the manufacturing method of the present invention, granular  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as a raw material, for example  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtained from heating hexagonal laminar  $\text{Co}(\text{OH})_2$  at  $200\text{--}350^\circ\text{C}$ , followed by dehydration or further heating at approximately  $350\text{--}700^\circ\text{C}$  to make the crystals compact, can be used. And  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{CoOOH}$  can be used as raw materials also. It is preferable that the average particle size of these cobalt oxide raw materials and (oxy)cobalt hydroxide is approximately  $0.1\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ .

In the present invention, the above-mentioned cobalt compound raw materials are brought into contact with  $\text{CO}$  or  $\text{CO}/\text{H}_2$ . The  $\text{CO}$  or  $\text{CO}/\text{H}_2$  can be diluted before they are used. Examples of diluents which can be used include  $\text{N}_2$ , argon, helium, etc. The contact temperature, contact time, flow rate of gas, etc., vary with the manufacturing history of the cobalt compound raw material, particle size, specific surface area, dilution ratio of gas, etc., thus it is better to select them accordingly. The preferable contact temperature is approximately  $300\text{--}500^\circ\text{C}$ , preferable contact time is approximately 1-10 h, and preferable flow rate of gas is approximately  $1\text{--}1000\text{ mL}\cdot\text{STP}/\text{min}$  per gram cobalt compound raw material.

For the particles obtained using this method, for example, when particles containing  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoOOH}$ , or  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as starting raw materials are hexagonal laminar particles, the particles obtained using this method will be made of hexagonal laminar particles as shown in the electron micrograph ( $100,000\times$  magnification) in Figure 1, and they have the same shape as hexagonal laminar particles of the cobalt compound raw material which acts as skeleton particles, and the skeleton particles form primary particles. According to X-ray diffraction or electron beam diffraction, they contain cobalt carbide. If the carbonization is incomplete, they also contain cobalt oxide. According to X-ray diffraction or electron beam diffraction, cobalt carbide contains  $\text{Co}_2\text{C}$  as the main component. There are cases in which there are cobalt oxide, elemental cobalt, and elemental carbon in such particles. However, there are cases in which the presence of the former two may produce a distribution of coercive force, thus it is preferable that the less the amount of



these two the better, and for the latter, 20 wt% or less is especially preferable from the point of view of the coercive force.

The average size of particles obtained using the manufacturing method of the present invention is slightly smaller than that of the cobalt compound raw materials, however, there is almost no difference and usually their average particle size is preferably approximately 0.1-1  $\mu\text{m}$ .

The particles of the present invention are produced by bringing particles of cobalt compound raw material into uniform contact with CO or CO/H<sub>2</sub>, which is a solid-gas reaction, the shape of the particles formed does not differ from that of the cobalt compound raw material, so in the particles formed, a large portion or all the cobalt carbide or cobalt carbide and elemental carbon are present on their surface, and it is inferred that if cobalt oxide or elemental cobalt is present, it is present mainly inside the particles.

It is obvious from the aforementioned characteristics that cobalt carbide-containing particles of the present invention can be used as a magnetic material for magnetic recording, but it also can be used as a catalyst for the synthesis of lower aliphatic hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub>.

#### Application examples

In the following, application examples will be used to explain the present invention in more detail.

##### Application Example 1

Cobalt hydroxide particles with average particle size 0.3  $\mu\text{m}$  were put in a muffle furnace and heated at 500°C in air for 1 h to give Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder.

1 g of the powder was put in a porcelain boat, then it was inserted in a tube furnace, then it was heated at 300°C for 1 h while a 80/20 (volume ratio) gas mixture of CO/N<sub>2</sub> was supplied at a rate of 200 mL per minute, thereby black hexagonal laminar particles were obtained.

The product was analyzed by X-ray diffraction, and a small amount of cobalt and an unknown product were detected. The latter only was subjected to X-ray diffraction analysis and it conformed to the Co<sub>2</sub>C of ASTM X-ray Powder Data File 5-0704.

The magnetic properties of the product were measured using a direct current magnetization automatic recorder, and coercive force of 720 Oe and magnetization of 50 emu/g were obtained. The electron micrograph (100,000X magnification) which shows the structure of cobalt hydroxide particles (which is a starting raw material) is shown in Figure 2.

Table 1 and Figure 3 show X-ray diffraction data and X-ray diffraction spectrum, respectively, of the cobalt carbide obtained.

Table 1

ピーク ①	②実施例 1		Co <sub>2</sub> C (ASTM)	
	d (Å)	I / I <sub>0</sub>	d (Å)	I / I <sub>0</sub>
(A)	2.41 <sub>6</sub>	30	2.414	20
(B)	2.17 <sub>6</sub>	30	2.171	20
(C)	2.11 <sub>6</sub>	100	2.113	100
(D)	1.97 <sub>6</sub>	40	1.983	30
(E)	1.82 <sub>6</sub>	35	1.824	60

Key: 1 Peak  
2 Application Example 1

### Application Example 2

1 g cobalt hydroxide powder with average particle size 0.3  $\mu\text{m}$  was put in a porcelain boat, then it was inserted into a tube furnace, and heated at 320°C 2 h hours while a 50/50 (volume ratio) gas mixture of CO/H<sub>2</sub> was supplied at a rate of 150 mL per minute, thereby black hexagonal laminar particles were obtained. The product was analyzed by X-ray diffraction, and a small amount of cobalt and Co<sub>2</sub>C were detected.

The magnetic properties of the product were measured and a coercive force of 550 Oe and magnetization of 65 emu/g were obtained.

### Application Example 3

20 mg cobalt hydroxide powder with average particle size 0.2  $\mu\text{m}$  were put in a platinum holder, then differential thermal analysis was carried out at 10°C temperature increase per minute while CO gas was supplied at a rate of 60 mL per minute. The results are shown in Figure 4. As can be seen in Figure 4, a product whose composition was believed to be Co<sub>2</sub>C was obtained near 320°C. After the end of carbonization it was removed from the device and a black product was confirmed. The product was analyzed by an electron microscope and it was confirmed that hexagonal laminar Co<sub>2</sub>C was the main component which was the same as that shown in Figure 1.

### Brief description of the figures

Figures 1 and 2 show respectively electron micrographs of the structure of cobalt carbide-containing particles of the present invention and cobalt hydroxide particles as the starting raw material. Figure 3 shows the X-ray diffraction spectrum of cobalt carbide powder obtained in

Application Example 1. Figure 4 shows data obtained using a differential thermal balance (scale) when carbonization was carried out.

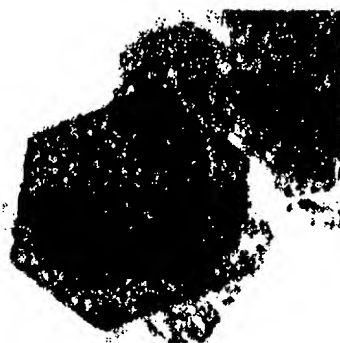


Figure 1



Figure 2

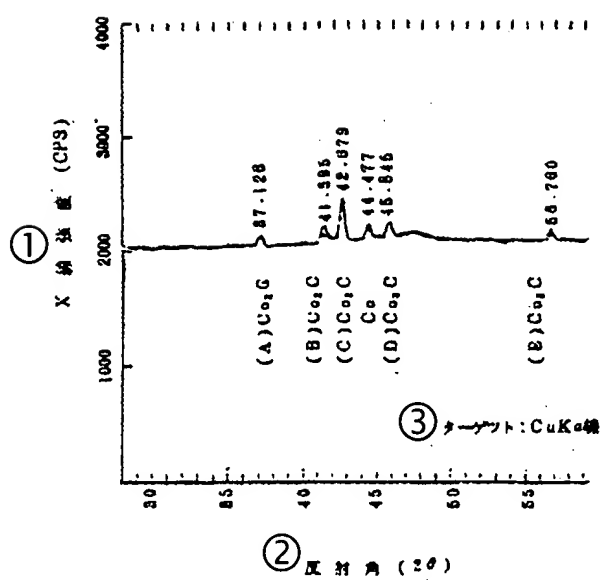


Figure 3

Key: 1 X-ray intensity (cps)  
 2 Angle of reflection (2θ)  
 3 Target: CuKα line

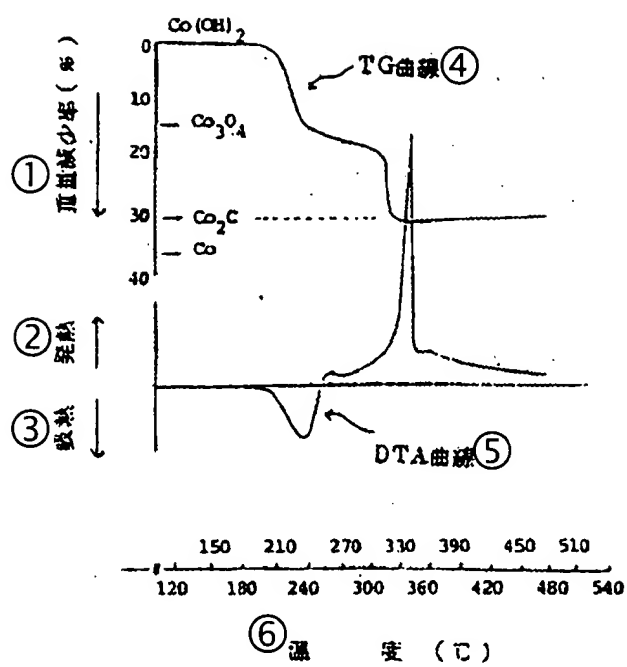


Figure 4

- Key:
- 1 Decrease (%) of weight
  - 2 Exothermic
  - 3 Endothermic
  - 4 TG curve
  - 5 DTA curve
  - 6 Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )